

## Katalysator umfassend einen wasserlöslichen Übergangsmetallkomplex

**Publication number:** JP2003510167T

**Publication date:** 2003-03-18

**Inventor:**

**Applicant:**

**Classification:**

**- international:** *B01J31/06; B01J31/24; C07B61/00; C07C5/27; C07C29/141; C07C29/145; C07C45/50; C07C47/02; C07C209/38; B01J31/06; B01J31/16; C07B61/00; C07C5/00; C07C29/00; C07C45/00; C07C47/02; C07C209/00; (IPC1-7): C07B61/00; B01J31/24; C07C45/50; C07C47/02*

**- european:** *B01J31/06; B01J31/24; C07C5/27A10; C07C29/141; C07C29/145; C07C45/50; C07C209/38*

**Application number:** JP20000568590T 19990902

**Priority number(s):** DE19981040255 19980903; WO1999EP06464 19990902

**Also published as:**



WO0013794 (A1)

EP1113878 (A1)

EP1113878 (A0)

DE19840255 (A1)

**Report a data error here**

Abstract not available for JP2003510167T

Abstract of corresponding document: **DE19840255**

The invention relates to a supported catalyst containing at least one water-soluble transition metal complex. The supported catalyst is characterized in that polymeric particles having a hydrophobic core and hydrophilic side-chains are utilized as a support. In the examples, tentagel, polymeric particles comprised of a cross-linked polystyrene core with polyethylene glycol side-chains grafted thereon are utilized as supports. The transition metal is selected from metals of groups VIIB, VII, IB or IIB of the periodic table and from mixtures thereof.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2003-510167

(P2003-510167A)

(43) 公表日 平成15年3月18日 (2003.3.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 31/24		B 0 1 J 31/24	Z 4 G 0 6 9
C 0 7 C 45/50		C 0 7 C 45/50	4 H 0 0 6
47/02		47/02	4 H 0 3 9
// C 0 7 B 61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00	3 0 0

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 47 頁)

(21) 出願番号 特願2000-568590 (P2000-568590)  
 (86) (22) 出願日 平成11年9月2日 (1999.9.2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成13年3月2日 (2001.3.2)  
 (86) 国際出願番号 P C T / E P 9 9 / 0 6 4 6 4  
 (87) 国際公開番号 W O 0 0 / 0 1 3 7 9 4  
 (87) 国際公開日 平成12年3月16日 (2000.3.16)  
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 4 0 2 5 5 . 4  
 (32) 優先日 平成10年9月3日 (1998.9.3)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), CN, ID, J P, KR, SG, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト  
 ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハーフェン カールーボッシュェストラッセ 38  
 (72) 発明者 ロッコ バシエロ  
 ドイツ連邦共和国 パート デュルクハイム ロベルト-シュトルツ-シュトラッセ 8  
 (72) 発明者 エドガー ツェラー  
 ドイツ連邦共和国 マンハイム クニービシュトラッセ 18  
 (74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水溶性遷移金属錯体を有するポリマー担持触媒

## (57) 【要約】

本発明は、少なくとも1つの水溶性遷移金属錯体を含有する担持触媒に関し、この場合、担持触媒は担体として疎水性の核および親水性側鎖を有するポリマー粒子が使用されることによって特徴付けられる。実施例中では、テンタゲル、架橋されたポリスチロール核とグラフトされたポリエチレングリコール側鎖とからなるポリマー粒子が、担体として使用される。遷移金属は、周期律表の第V I I B族、V I I 族、I B族またはI I B族の金属およびそれらの混合物の中で選択される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体上に塗布されている水溶性遷移金属錯体少なくとも1つを含有する触媒において、担体が、親水性マトリックスと会合している疎水性ポリマー基材を含み、この場合、親水性マトリックスは遷移金属錯体を含有することを特徴とする、触媒。

【請求項2】 ポリマー基材に、液状親水性媒体の存在下に膨潤によって親水性マトリックスを形成する親水性側鎖が結合している、請求項1記載の触媒。

【請求項3】 担体が、親水性側鎖がグラフトされている架橋された疎水性の核を有するグラフトコポリマーである、請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】 親水性側鎖が線状または分枝鎖状のポリエーテル側鎖である、請求項1から3までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項5】 担体が約10～500 $\mu$ mの範囲内の平均粒径を有するポリマー粒子の形で存在する、請求項1から4までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項6】 遷移金属を、副族の金属、好ましくは周期律表の第V I I 副族、第V I I I 副族、第I 副族または第I I 副族の金属およびそれらの混合物の中で選択している、請求項1から5までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項7】 水溶性遷移金属錯体が、少なくとも1個の親水性官能基を有する水溶性リン含有配位子少なくとも1個を有する、請求項1から6までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項8】 請求項1から7までのいずれか1項記載の触媒を製造する方法において、担体に、

a) 遷移金属の水溶性錯体、または

b) 錯体a) の形成に適当な、少なくとも1つの遷移金属化合物または遷移金属錯体、少なくとも1つの水溶性配位子および場合によっては少なくとも1つの他の配位子からなる組合せ物、

を含浸し、引続き乾燥することを特徴とする、請求項1から7までのいずれか1項記載の触媒の製造法。

【請求項9】 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、少なくとも1つのヒドロホルミル化触媒の存在下に、一酸化炭素および水素

と反応させることによってヒドロホルミル化する方法において、ヒドロホルミル化触媒として請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の触媒を使用することを特徴とする、ヒドロホルミル化法。

【請求項 1 0】 非芳香族炭素－炭素二重結合および非芳香族炭素－炭素－三重結合を有する化合物、アルデヒド、ケトン、ニトリルおよびニトロ化合物を、少なくとも 1 つの水素化触媒の存在下に水素と反応させることによって還元する方法において、水素化触媒として請求項 1 から 7 までのいずれか一項記載の触媒を使用することを特徴とする、還元法。

【請求項 1 1】 還元反応を実施するため、殊に水素添加、ヒドロホルミル化、ヒドロカルボニル化、ヒドロアシル化、ヒドロシアン化、ヒドロエステル化、ヒドロアミン化、ヒドロアミド化するためおよびオレフィンの位置異性化および二重結合異性化するための、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の触媒の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、担体上に塗布されている水溶性遷移金属錯体少なくとも1つを有する触媒、この触媒の製造法、ならびにこのような触媒の存在下でのヒドロホルミル化および還元法に関する。

【0002】

多数の重要な大工業的方法の場合、均一触媒系が使用される。これには、例えばオレフィン、一酸化炭素および水素からアルデヒドを製造するための、低圧ヒドロホルミル化が挙げられる。触媒としては、活性の影響および／または選択性の影響のため、ホスフィン含有配位子を用いて変性されていてよい、Co化合物もしくはCo錯体、Rh化合物もしくはRh錯体またはRu化合物もしくはRu錯体を使用される。この場合、特にロジウムトリフェニルホスフィン触媒が広く普及している。

【0003】

均一触媒を使用する際の公知の問題は、均一触媒による触媒反応終了後の触媒分離である。この場合、有利には簡単な処理方法を用いて、例えば必要な分離処理に引続き分解によって、生成物の損失または触媒の損失を回避しながら、できるだけ高い触媒返送率が得られるべきである。すなわち、分離の際に触媒の熱分解を回避するため、前述のロジウム／トリフェニルホスフィン低圧触媒の存在下での、高級、すなわち一般には炭素原子7個以上を有するオレフィンのヒドロホルミル化は、工業的に極めて高価である。

【0004】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第3721095号明細書には、ロジウム触媒作用によるヒドロホルミル化によるC<sub>7</sub>～C<sub>11</sub>アルデヒドの製造法が記載されており、この場合、ヒドロホルミル化の際に得られる反応媒体は、それぞれの反応器中、正確に保持すべき温度、圧力および滞留時間で複数の蒸発工程および（部分）縮合工程を施される。この方法は工業的に著しく高価であり、このことは大工業的規模の経済的な変換率に不利な影響をおよぼす。

【0005】

欧州特許出願公開第0372313号明細書には、少なくとも1個の $P(C_6H_4-m-SO_3Na)_3$ -配位子を有する、周期律表の第VIII副族、第VIII副族および第I副族の元素の水溶性錯化合物が記載されている。前記化合物は、例えばオレフィンのヒドロホルミル化に適当であり、この場合、水溶性触媒含有相と有機オレフィンエダクト含有相もしくはアルデヒド生成物含有相とからなる不均一反応媒体（二相系）が使用される。

【0006】

ドイツ連邦共和国特許出願公開第19529874号明細書には、式： $Rh(CO)Cl(TPPTS)_2$ （TPPTS＝トリフェニルホスフィントリスルホネート＝三ナトリウム塩）の水溶性ロジウム触媒の存在下、ならびに場合によっては有機溶剤の添加下に、ニトロ化合物を還元する方法が記載されている。この場合、実施例にはグラム規模での方法だけが記載されており、この場合、触媒水溶液は分液漏斗中で分離される。

【0007】

前記の二相系の欠点は、制限された工業的使用可能性である。二相系の使用に関する前提条件は、水相中での有機エダクトの常に一定した可溶性である。したがって、二相系に基づく方法は、特に高級オレフィンのヒドロホルミル化には不適当であり、それというのも、二相系は水性の触媒含有相中では本質的に不溶性であるからである。有機相中で触媒の可溶性を上昇させる試薬、例えば相間移動触媒または乳化剤を添加することによって、もしくは配位子を相応して変性させる、例えば長鎖のアルキルアンモニウム基を導入することによって、常にまた、触媒の分離性も劣悪化される。したがって、意図されている触媒の簡単な分離可能性は高い触媒返送率と同時に、多数の反応の場合には二相系によっては達成されない。

【0008】

Comprehensive Organometallic Chemistry, G. Wilkinson, F. G. A. Stone および E. W. Abel編、ベルガモン・プレス(Pergamon Press)、オックスフォード、1982、第8巻、553頁以降、には担持処理された均一遷移金属触媒が記載されており、この場合、触媒活性成分はポリマー担体と共有結合している

。この種の固定化された均一触媒の欠点は、前記触媒がしばしば相応する固定化されていない均一系よりも少ない活性および／または他の選択性を有することである。殊にヒドロホルミル化触媒の場合、遷移金属のブリードが観察される。この種の損傷した触媒は、再利用不可能である。

#### 【0009】

Chemtech 1992, 22, 498頁以降には、担持処理された水相触媒 (SAP, supported aqueous-phase) が記載されており、この場合、均一遷移金属触媒は担体上で、大きな表面積、例えばマクロ孔性 (grossporig) ガラス担体または二酸化珪素担体を用いて固定化されている。これらの系の欠点は、一面には感受性の高いことである。すなわち、十分な触媒活性を達成するためには、触媒粒子の含水量の厳密な制御が必要とされる。触媒粒子の負荷は、使用可能な表面積によって制限されるので、それぞれの使用範囲に応じて、特殊な高度に多孔性の担体が使用されなければならない。損傷した触媒の再利用は不可能である。必要とされる工業的費用に基づき、このような触媒の製造は、一般に高価であり、その結果、工業的方法での前記触媒の使用は、一般には不経済的である。

#### 【0010】

Angew. Chem. 1997, 109, 1810頁以降には、均一触媒に関する固定化技術が記載されており、この場合、珪酸塩表面に共有結合しているポリエーテルは、溶剤および／またはポリオキシメタレートのための配位子として使用される。これは酸化触媒として適当である。

#### 【0011】

Beller他、Journal of Molecular Catalysis A, 104 (1995), 17～85頁中には、概括的に均一触媒型を固定化するための種々の方法が記載されている (殊に 34～37頁、参照)。

#### 【0012】

前述された文献箇所には、固定化された触媒は記載されておらず、この場合、水溶性遷移金属錯体は、固体の有機疎水性ポリマー担体の親水性外層中に蓄積される。

#### 【0013】

Angew. Chem. Int. 英語版、30, 1991, 113頁以降には、場合によっては架橋されたポリスチロール核と、その上にグラフトされたポリエチレングリコール鎖とからなる親水性触手型ポリマー (Tentakelpolymer) の、タンパク質合成のための使用が記載されている。水溶性遷移金属錯体を固定化するための担体としての、このポリマー粒子の使用は、記載されていない。

#### 【0014】

本発明には、水溶性遷移金属錯体を基礎とする新規の触媒を提供するという課題に基づいている。この触媒は、簡単な方法により製造されることができ、かつ簡単に再利用されることができる。有利には、触媒は接触反応の終了後、反応混合物から良好に分離されることができる。

#### 【0015】

さて、驚くべきことに、担体として親水性マトリックスを有する疎水性ポリマー基材を有する、水溶性の遷移金属錯体を基礎とする触媒が見いだされた。

#### 【0016】

したがって、本発明の対象は担体上に塗布されている水溶性遷移金属錯体少なくとも1個を含有する触媒であり、この場合、触媒は、担体が親水性マトリックスと会合している疎水性ポリマー基材を有し、この場合、親水性マトリックスは遷移金属錯体を含有することによって特徴付けられる。

#### 【0017】

好ましくは疎水性ポリマー基材は、少なくとも1個のラジカル重合可能な $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノマーを重合導入し含有しており、このモノマーは、ビニル芳香族化合物、例えばスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール、 $\alpha$ -クロルスチロールまたはビニルトルオール、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和 $C_3 \sim C_6$ -モノカルボン酸および $C_3 \sim C_6$ -ジカルボン酸と $C_1 \sim C_{20}$ -アルコールとのエステル、例えばアクリル酸および/またはメタクリル酸とメタノール、エタノール、 $n$ -プロパノール、イソプロパノール、 $n$ -ブタノール、イソブタノールまたは2-エチルヘキサノールとのエステル、マレイン酸ジメチルエステルまたはマレイン酸- $n$ -ブチルエステル、 $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和ニトリル、例えばアクリルニトリルおよびメタクリルニトリル、ビニルアルコールと $C_1 \sim C_{20}$



モノカルボン酸とのエステル、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニル- $n$ -ブチレート、ビニルラウレートおよびステアリン酸ビニル、 $C_2 \sim C_6$ -モノオレフィン、例えばエテン、プロペンおよびブテン、少なくとも2個のオレフィン性二重結合を有する非芳香族炭化水素、例えばブタジエン、イソプレンおよびクロルプレンおよびこれらの混合物の中から選択されている。有利に疎水性ポリマー基材は、これらのモノマー少なくとも1個を、重合すべきモノマーの全体量に対して、一般に約50～99.95質量%、好ましくは60～99.9質量%、殊に70～99質量%の量で重合導入し含有している。

#### 【0018】

好ましくは疎水性ポリマー基材は、架橋されたポリマーである。この場合、前記ポリマー基材は前述のモノマーに加えて、少なくとも1個の架橋性モノマーを重合導入し含有しており、このモノマーは、アルキレングリコールジアクリレートおよびアルキレングリコールジメタクリレート、例えばエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ならびにジビニルベンゾール、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルマレエート、ジアリルフマレート、メチルビスアクリルアミド、およびこれらの混合物から選択されている。これらの架橋性モノマーの量は、有利に重合すべきモノマーの全体量に対して、約0.05～20質量%、好ましくは0.05～10質量%、殊に0.1～8質量%および特に0.2～5質量%の範囲内である。

#### 【0019】

疎水性ポリマー基材を形成する、場合によっては架橋されたポリマーは、付加的に少なくとも1個のモノマーを重合導入し含有してよく、このモノマーは、1分子当たり少なくとも1個の $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和二重結合および少なくとも1個の活性水素原子を有する化合物の中で選択されている。このモノマーには、例えば $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸および $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン

性不飽和ジカルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸等と、 $C_1 \sim C_{20}$ -アルカンジオール、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルエタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート等とのエステルが挙げられる。さらに、前記の酸とトリオールおよびポリオール、例えばグリセリン、エリトリット、ペンタエリトリット、ソルビット等とのエステルは適当である。さらに、前記の酸と、第1アミノ基または第2アミノ基を有する $C_2 \sim C_{12}$ -アミノアルコールとのエステルおよびアミドは適当である。この化合物には、アミノアルキルアクリレートおよびアミノアルキルメタクリレートおよびこれらのN-モノアルキル誘導体、例えば $N-C_1 \sim C_8$ -モノアルキル基を有する誘導体、例えばアミノメチルアクリレート、アミノメチルメタクリレート、アミノエチルアクリレート、N-メチルアミノメチルアクリレート等、が挙げられる。また少なくとも1個のヒドロキシル基を有するビニル芳香族化合物、例えば4-ヒドロキシスチロールも適当である。モノマーは単独で、または混合物として使用されてよい。これらのモノマーの量は、重合すべきモノマーの全体量に対して、一般に0～20質量%、好ましくは0.05～15質量%、殊に0.1～10質量%である。好ましくは4-ヒドロキシスチロールが使用される。

#### 【0020】

好ましい実施態様によれば、疎水性ポリマー基材を形成する、場合によっては架橋されたポリマーは、ポリビニルアルコールであり、前記化合物は例えばポリマーに類似した反応、例えばビニルアルコールのポリエステル、好ましくはポリ酢酸ビニルからの部分的または完全な加水分解によって得られる。この場合、ヒドロキシ基の量（官能化度）は、有利に約1～15 meq/gの範囲内である。

#### 【0021】

もう1つの好ましい実施態様によれば、疎水性ポリマー基材を形成するポリマーは、ポリヒドロキシスチロールホモポリマーまたはポリヒドロキシスチロールコポリマーである。適当なコモノマーは、前記の $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノ

マーおよびこれらの混合物であり、この場合、好ましくはスチロールが使用される。有利には、約0.05～0.7 meq/gの量のヒドロキシル基を有するポリヒドロキシスチロールを基礎とするポリマーである。

#### 【0022】

特に好ましい実施態様によれば、疎水性ポリマー基材を形成する、場合によっては架橋されたポリマーは、ジビニルベンゾールによって架橋されたクロルメチル化されたポリスチロールであり、この化合物は第1官能化反応の際にモノアルキレングリコールまたはオリゴアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールおよび有利にテトラエチレングリコールと反応される。

#### 【0023】

好ましくはポリマー基材に、液状の親水性媒体の存在下に本発明による触媒の親水性マトリックスを膨潤によって形成する、親水性側鎖が結合されている。有利には担体は、水中で少なくとも約2 ml H<sub>2</sub>O/g、殊に少なくとも3 ml H<sub>2</sub>O/gおよび特に少なくとも3.5 ml H<sub>2</sub>O/gの膨潤能を有する。

#### 【0024】

好ましくは本発明により使用される担体は、架橋された、疎水性ポリマー基材を形成するポリマーと、線状または分枝鎖状ポリエーテル側鎖とからなるグラフトコポリマーである。殊に線状ポリエーテル側鎖である。

#### 【0025】

本発明により担体として使用されるポリマー粒子の製造は、一般に、架橋された、疎水性ポリマー基材を形成するポリマーと、適当なモノマーとを、線状または分枝鎖状ポリエーテル側鎖の形成下に反応させるか、または線状または分枝鎖状のポリエーテル基を含有する、適当なオリゴマーまたはポリマーと反応させることによって、行われる。有利に架橋されたポリマーは、例えばポリエーテル側鎖形成性モノマー、オリゴマーまたはポリマーとの反応のため、ヒドロキシル基、第1アミノ基および第2アミノ基および/またはカルボキシル基の形の活性水素原子を有する。殊に活性水素原子を有する基はヒドロキシル基である。活性水素原子は、重合の経過中に適当な開始剤および/またはモノマーを使用すること

によって、または引続き、官能化することによって、基材中に導入されることができる。活性水素原子、例えばヒドロキシ基の量（官能化度）は、一般に約0.02～25 meq/ポリマー基材 g の範囲内、有利には0.05～15 meq/g である。

#### 【0026】

担体の親水性側鎖を形成する線状ポリエーテル側鎖は、有利に、約500～50000、好ましくは600～25000、殊に800～10000および特に900～6000の範囲内の数平均分子量を有する。

#### 【0027】

線状ポリエーテル側鎖導入のため、前記のポリマー基材は重付加の場合に、少なくとも1個の酸化アルキレン、例えば酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチレンおよびこれらの混合物、または少なくとも1個の環状エーテル、例えばテトラヒドロフランと反応することができる。活性水素原子、例えばヒドロキシル基を有する化合物をアルコキシル化するための適当な方法は、当業者に公知である。この場合、得られた線状ポリエーテル側鎖は、酸化エチレン、酸化プロピレンおよび酸化n-ブチレンからなるホモポリマー、酸化エチレン、酸化プロピレンおよび/または酸化n-ブチレンからなるブロックコポリマー、ひいては酸化アルキレン単位を統計的に分布し含有するコポリマーを有してよい。

#### 【0028】

有利には、前記の、有利に架橋された基材ポリマーは、第1反応工程においてオリゴアルキレングリコール、好ましくは、一般式： $\text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ 、（この場合、nは2～20の整数である）で示されるオリゴエチレングリコールと反応される。この場合、反応条件は、当業者に公知のウィリアムソンのエーテル合成の条件に相応する。次に第2工程の場合、このオリゴアルキレングリコール鎖は、前述のように、少なくとも1個の酸化アルキレンと、望ましい鎖長になるまで反応される。この方法は、有利にポリスチロール-ポリオキシエチレン-グラフトコポリマーの製造に好適である。

#### 【0029】

有利に本発明により使用される担体は、架橋された疎水性核を有し、核上には

親水性側鎖がグラフトされているグラフトコポリマーである。

#### 【0030】

適当な実施態様によれば、架橋された核ポリマーとしては、本質的に単分散性のポリマーが使用される。約0.5～50 $\mu\text{m}$ の範囲内の直径を有する架橋された単分散性ポリマーの製造法は、ドイツ連邦共和国特許出願公開第3714258号明細書中に記載されており、本明細書中でこの明細書を全面的に引用している。本発明による触媒中での使用に適当な担体およびその製造法は、欧州特許出願公開第0187391号明細書中に記載されており、同様に本明細書中でこの明細書を全面的に引用している。適当な担体は、ラップ・ポリマー社(Firma Rapp Polymere)、チュービンゲン、のテンタゲル((TentaGel)登録商標)の名称の下に得られる。殊に好ましくは、テンタゲル((TentaGel)登録商標)SOH(粒度90 $\mu\text{m}$ 、収容能0.24ミリモル/g、膨潤能3.5～4.5ml H<sub>2</sub>O/g)が使用される。このポリマー粒子は、線状ポリエチレングリコール側鎖(酸化エチレン単位約68)を有するポリスチロール核を含む。

#### 【0031】

一般に担体としては、分離を可能にする範囲内の粒度を有するポリマー粒子が使用されてよい。この場合、原理的に粒度は上限が設定されていない。有利に担体として使用されるポリマー粒子は、約10～500 $\mu\text{m}$ 、好ましくは20～400 $\mu\text{m}$ 、殊に20～300 $\mu\text{m}$ 、特に20～200 $\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有する。

#### 【0032】

この場合、疎水性の核の平均粒径は、約0.2～100 $\mu\text{m}$ 、好ましくは0.5～50 $\mu\text{m}$ 、殊に0.5～20 $\mu\text{m}$ の範囲内である。好ましくは架橋されたモノマーは、狭い粒度分布を有し、すなわち、前記モノマーは本質的に単分散である。

#### 【0033】

本発明による触媒は、遷移金属の水溶性錯体少なくとも1個を含有し、この場合、金属は一般に、原子番号21～30(Sc～Zn)、39～48(Y～Cd)、57～80(La～Hg)を有する元素およびそれらの混合物の中から選択

される副族元素である。好ましくは、第ⅦⅠ副族、第ⅦⅡ副族、第Ⅰ副族または第Ⅱ副族の金属、殊にMn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、AuまたはZnおよびそれらの混合物の中から選択される遷移金属である。

#### 【0034】

本発明による触媒中で使用される水溶性遷移金属錯体は、少なくとも1個の水溶性配位子を有する。この場合、一般に、水中で本質的に分解することなく可溶性である、当業者に公知の全ての配位子が使用されてよい。適当な水溶性配位子および錯体は、P. Kalck およびF. Monteil により、Adv. Organomet. Chem.

34, 1992, 219 ~ 285頁中に記載されており、本明細書中でこの文献を全面的に引用している。

#### 【0035】

有利に水溶性錯体は、付加的に少なくとも1個の親水性官能基を有する水溶性リン含有配位子、好ましくはホスフィン、ホスフィニット、ホスホニットおよびホスフィットの中から選択されている少なくとも1つの配位子を有する。適当な親水性官能基は、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、リン酸基、これらの酸基のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩およびアンモニウム塩、第1アミノ基、第2アミノ基および第3アミノ基および第4アンモニウム基の中から選択されている。

#### 【0036】

有利には、水溶性のリン含有配位子は、式Ⅰ：



[式中、 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は互いに無関係に $C_1 \sim C_{25}$ -アルキル、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキル、アリール、アリールー( $C_1 \sim C_4$ )-アルキル、 $C_1 \sim C_{25}$ -アルキルオキシ、 $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルオキシ、アリールオキシまたはアリールー( $C_1 \sim C_4$ )-アルキルオキシを表わし、および基 $R^1$ 、 $R^2$ および/または $R^3$ の少なくとも1つが、少なくとも1個、例えば1個、2個または3個の親水性官能基を有し、この親水性官能基は $-COOX$ 、 $-PO(OX)_2$ 、 $-OPO(OX)_2$ 、 $-SO_3X$ 、 $-NE^1E^2$ 、 $-NE^1E^2E$

<sup>3+</sup>、(ここで、XはH、Li、Na、Kまたはアンモニウムを表わし、およびE<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>およびE<sup>3</sup>は互いに無関係に水素、C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>-アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキルまたはアリールを表わす)の中から選択されている]で示される化合物である。

#### 【0037】

本発明の範囲内では、“アルキル”の語は直鎖アルキル基および分枝鎖状アルキル基を含む。殊に直鎖または分枝鎖状C<sub>1</sub>～C<sub>25</sub>-アルキル基、有利にC<sub>1</sub>～C<sub>10</sub>-アルキル基および殊に好ましくはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>-アルキル基である。アルキル基の例は、殊にメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、2-ブチル、s-ブチル、t-ブチル、n-ペンチル、2-ペンチル、2-メチルブチル、3-メチルブチル、1, 2-ジメチルプロピル、1, 1-ジメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1-エチルプロピル、n-ヘキシル、2-ヘキシル、2-メチルペンチル、3-メチルペンチル、4-メチルペンチル、1, 2-ジメチルブチル、1, 3-ジメチルブチル、2, 3-ジメチルブチル、1, 1-ジメチルブチル、2, 2-ジメチルブチル、3, 3-ジメチルブチル、1, 1, 2-トリメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、1-エチルブチル、2-エチルブチル、1-エチル-2-メチルプロピル、n-ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、2-エチルペンチル、1-プロピルブチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル等である。

#### 【0038】

シクロアルキル基は有利にC<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチルである。

#### 【0039】

アリールは、有利にフェニル、トリル、キシリル、メシチル、ナフチル、アントラセニル、フェナントレニル、ナфтаセニルおよび殊にフェニルまたはナフチルを表わす。

#### 【0040】

アリールアルキルは、有利にベンジルを表わす。

#### 【0041】

アルキル基、シクロアルキル基、アリールアルキル基およびアリール基に対する前記の実施態様は、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールアルキルオキシ基およびアリールオキシ基に相応し該当する。

【0042】

好ましくは、基 $R^1$ 、 $R^2$ および $R^3$ は互いに無関係に $C_5 \sim C_8$ -シクロアルキルまたはアリール、殊にシクロヘキシルまたはフェニルを表わし、この場合、基 $R^1$ 、 $R^2$ および/または $R^3$ の1つ、2つまたは3つが、前記の親水性官能基の1つを有する。

【0043】

好ましくは、親水性官能基は式 $-SO_3X$ 、（ここでXはH、Li、Na、Kまたはアンモニウムを表わす）で示される基である。

【0044】

殊に好ましくは、水溶性錯体は、水溶性のリン含有配位子、好ましくはホスフィン、ホスフィニット、ホスホニットおよびホスフィットの中から選択され、付加的には少なくとも1個の親水性官能基を有する配位子少なくとも1個を有する。

【0045】

好ましくは、 $P(C_6H_4-m-SO_3M)_3$ 、 $P(C_6H_5)P(C_6H_4-m-SO_3M)_2$ 、 $P(C_6H_5)_2P(C_6H_4-m-SO_3M)$ 、およびこれらの混合物の中から選択される水溶性リン含有配位子であり、この場合、MはH、Li、Na、Kまたはアンモニウムを表わす。有利にはMはNaまたはKを表わす。

【0046】

水溶性錯体は、1個または複数の前記の水溶性錯体を有してよい。水溶性錯体は、前記の水溶性配位子に加えてなお、シアン化物、ハロゲン化物、アミン、カルボキシレート、アセチルアセトネート、アリールスルホネートまたはアルキルスルホネート、水素化物、CO、オレフィン、ジエン、シクロオレフィン、ニトリル、N-含有複素環式化合物、芳香族化合物および複素芳香族化合物、エーテル、 $PF_3$ ならびに1座、2座および多座のホスフィン配位子、ホスホニッ



ト配位子、ホスフィニット配位子およびホスフィット配位子の中から選択される少なくとも1個の他の配位子を有してよい。これらの他の配位子は1座、2座および多座であってよく、触媒錯体の金属原子に配位してよい。適当な他のリン含有配位子は、例えば常用のホスフィン配位子、ホスフィニット配位子、ホスホニット配位子およびホスフィット配位子であり、これらは親水性の極性基を有しない。

【0047】

本発明により使用される水溶性遷移金属錯体は、例えば、一般式ⅠⅠ：



[式中、

Mは遷移金属、好ましくはMn、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、AuまたはZnを表わし、

L<sup>1</sup>は前記で定義されたような水溶性のリン含有配位子を表わし、

L<sup>2</sup>およびL<sup>3</sup>は同一かまたは異なっていてよく、かつ前記で定義された他の配位子の1つを表わし、および

w、x、yおよびzは金属の原子価および種類、ならびに配位子L<sup>1</sup>、L<sup>2</sup>および/またはL<sup>3</sup>の結合価に依存して、整数を表わす]で示される化合物である。

【0048】

好ましくはwは1～6の整数である。yおよびzは互いに無関係にそれぞれ0～7wの整数を表わす。zは有利に0～4wの整数である。

【0049】

水溶性遷移金属錯体の製造は、本発明による触媒の製造、すなわち遷移金属錯体の固定化、またはこのような錯体の形成に適当な化合物の固定化の前、または同時に行われてよい。

【0050】

水溶性遷移金属錯体の製造は、常法による、当業者に公知の方法により行われてよい。これには特に、

一 水溶性錯体の中心原子を形成する金属の遷移金属化合物と、少なくとも1個の前記された水溶性配位子、ならびに場合によっては少なくとも1個の付加的な

配位子との反応；

— 遷移金属錯体と、少なくとも1個の前記された水溶性配位子、ならびに場合によっては少なくとも1個の付加的な配位子との反応が挙げられる。

#### 【0051】

遷移金属化合物から水溶性遷移金属錯体を合成するため、一般には水溶性塩から出発される。この場合、例えばハロゲン化物、好ましくは塩化物および臭化物、硝酸塩、硫酸塩、カルボキシレート、カルボン酸塩、好ましくはギ酸塩、酢酸塩およびプロピオン酸塩、酸化物等が適当である。

#### 【0052】

遷移金属化合物の溶剤としては、例えば水、または水と少なくとも1つの別の、水と混合可能な溶剤、例えばアルコール、例えばメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等とからなる混合物が使用されてよい。好ましくは水が使用される。所望の場合には、水溶液のpH値は、適当な緩衝系、例えば酢酸／酢酸塩によって調節されることができる。定義された水溶性遷移金属錯体を合成する場合、遷移金属と水溶性リン含有配位子とのモル量比は、一般に中心原子と水溶性錯体中の配位子との望ましい化学量論に依存して選択される。この場合、好ましくは水溶性リン含有配位子は、目的とされる化学量論比で、または目的とされる化学量論比に対して約0.05～0.5モル%の過剰量で使用される。“現場で”—合成の場合、中心原子と配位子との目的とされる化学量論に対して、一般に水溶性配位子の大量の過剰量が使用される。好ましくは、この場合、水溶性リン含有配位子は、目的とされる化学量論比に対して約0.05～10モル%の過剰量で使用される。反応は、所望の場合には還元剤、例えばホウ水素化ナトリウムまたはヒドラジン水和物の存在下に行われてよい。所望の場合には、不活性ガス、例えば窒素またはアルゴン下に反応が行われてよい。温度は一般に約0～50℃、好ましくは10～40℃の範囲内である。

#### 【0053】

水溶性錯体の合成は、水溶性錯体の中心原子を形成する金属の遷移金属錯体か

ら出発し行われてもよい。適当な遷移金属の錯化合物は、原理的に公知であり、かつ文献中に十分に記載されている。前記化合物には、有利に前記の適当な付加的配位子を基礎とする遷移金属の錯体が挙げられ、これらは次に配位子交換反応の際に少なくとも1個の水溶性リン含有配位子と、部分的または完全に交換される。配位子交換反応に適当な溶剤は、前記の水溶性溶剤、ならびに有利には本質的に水と混合不可能な有機溶剤、例えば芳香族炭化水素、例えばベンゾール、トルオール、キシロール、ハロゲン化炭化水素、例えばジクロルメタン、クロロホルム、四塩化炭素、1, 2-ジクロルエタン、炭素原子4個以上を有するアルコール、例えばn-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ペンタノール、オクタノール、アルカンおよびアルカン混合物等である。有利には、例えば水と、完全には水と混合可能でない有機溶剤とからなる二相系が使用される。この場合、有利に反応は、例えば攪拌により、二相の良好な混和下に行われる。所望の場合には、水相のpH値は、前記されたような適当な緩衝剤によって調節されることができる。

#### 【0054】

また遷移金属錯体と水溶性リン含有配位子とのモル量比は、中心原子と水溶性錯体中の配位子との望ましい化学量論に依存する。遷移金属化合物から合成する場合のように、定義された錯体を合成するため、水溶性リン含有配位子は目的とされる化学量論的割合、または目的とされる化学量論的割合に対して約0.05～0.5モル%の過剰量で使用され、他方、“現場で”一合成の場合、さらに大量の過剰量が使用されてよい。この場合、これは一般に望ましい配位子の過剰量に相応する。

#### 【0055】

配位子交換反応は、所望の場合には適当な活性化剤、例えばブレンステッド酸、ルイス酸、例えば $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{ZnCl}_2$ またはルイス塩基の存在下に行われてよい。

#### 【0056】

本発明による触媒中に使用される水溶性遷移金属錯体を遷移金属化合物から製造する場合、ならびに1つの遷移金属錯体から製造する場合、付加的に他の配位

子は錯化合物中に導入されるか、もしくは配位子交換反応の際に交換されてよい。この場合、配位子交換反応は常用の当業者に公知の方法、例えばCOまたはPF<sub>3</sub>の導入、オレフィン、ジエン、シクロオレフィン、ニトリル、芳香族化合物等との反応によって行われる。

【0057】

しばしば、本発明による触媒によって接触反応される反応条件下に、その都度使用される触媒または触媒前駆物質から、本来の触媒活性種が、例えば合成ガス(H<sub>2</sub>/CO)存在下にヒドロホルミル化する場合、または水素の存在下に水素添加する場合に初めて形成される。

【0058】

次に記載されるように、本発明による触媒の製造のため、水溶性遷移金属錯体はポリマー担体に固定化される前に、既に行われるべき触媒反応の条件下に活性化(予備形成)され、かつ場合によっては常用の方法により単離され、および/または浄化されてよい。しかし好ましくは、触媒活性種の形成は、その都度の触媒反応に使用される反応器中、現場で行われる。

【0059】

本発明による触媒に適当な、トリフェニルホスフィントリスルホネート三ナトリウム塩(TPPTS)を基礎とする遷移金属錯体は、欧州特許出願公開第0372313号明細書中に記載されており、本明細書中でこの明細書を全面的に引用している。

【0060】

本発明のもう1つの対象は、前記されたような遷移金属の水溶性錯体少なくとも1個、および同様に前記されたような担体1個を有する触媒の製造法である。

【0061】

この触媒の製造法は、担体に、  
a) 遷移金属の水溶性錯体、または  
b) 錯体a)の形成に適当な、少なくとも1個の遷移金属化合物または遷移金属錯体、少なくとも1個の水溶性配位子、および場合によっては少なくとも1個の他の配位子からなる組合せ物、

を含浸し、引続き、乾燥することによって特徴付けられる。

【0062】

場合によっては錯体a)または組合せ物b)は担体の含浸前に、前記のように活性化されてよい。

【0063】

有利には、含浸のため予備膨潤されていない担体が使用される。

【0064】

本発明による触媒を製造する本発明による方法の第1の適当な実施態様によれば、遷移金属の水溶性錯体を使用される。この水溶性錯体を製造するための適当な方法は、前記されている。所望の場合には、錯体は担体との固定化前に、活性化（いわゆる予備形成）されてよい。活性化のための適当な方法は、本発明による触媒が使用されるべき反応に依存する。一般には、触媒活性種の形成は、行われるべき触媒反応の少なくとも一部のエダクトの存在下に、触媒を処理すること、例えば合成ガスを用いてヒドロホルミル化触媒を処理するか、または水素を用いて水素化触媒を処理することによって行われる。この処理は一般に、触媒反応にも通常の条件下、すなわち例えば、高められた温度および／または高められた圧力で、行われる。

【0065】

こうして得られた触媒活性種は、所望の場合には担体に固定化される前に、常法により単離され、および／または浄化されてよい。適当な浄化法は、例えばゲルクロマトグラフィーである。しかし好ましくは、触媒活性種の形成は水溶性遷移金属錯体の担体への固定化の後、本発明による触媒による触媒反応の直前または反応中に、現場で行われる。この場合、有利には付加的な予備形成工程は不用にされてよい。

【0066】

担体の含浸には、水溶性錯体が水中、または水と水に混合可能な溶剤、例えば前記アルコールの1つとからなる混合物中に溶解され、その結果、できるだけ高度に濃縮された溶液が生じる。所望の場合には、担体の含浸前に溶液に付加的な量のその都度使用される水溶性配位子が添加されることができる。この場合、添

加される配位子と水溶性錯体とのモル量比は、一般に約0.1 : 1 ~ 200 : 1、好ましくは0.5 : 1 ~ 20 : 1の範囲内である。この場合、この溶液はポリマー粒子に添加される。

#### 【0067】

担体のポリマー粒子は、所望の場合には含浸前に真空中で脱ガスされてよい。良好な混和物を得るため、遷移金属錯体を担体とからなる混合物は、含浸中に常法により、例えば攪拌または超音波によって混和されてよい。含浸後、触媒は常法により、例えば過剰の溶剤をデカントし、引続き真空中で乾燥させることによって乾燥される。乾燥は、一般に周囲温度、または重量が一定になるまで約40℃までの軽く高められた温度で行われる。所望の場合には、触媒製造のための前記の工程、ならびに引き続き触媒の貯蔵は、不活性ガス下、例えばアルゴンまたは窒素下に行われてよい。

#### 【0068】

本発明による方法の第2の適当な実施態様によれば、本発明による触媒製造のため、少なくとも1個の遷移金属化合物または遷移金属錯体、少なくとも1個の水溶性のリン含有配位子および場合によっては少なくとも1個の他の配位子からなる、遷移金属の水溶性錯体形成に適当な組合せ物を使用される。所望の場合にはこの組合せ物は、触媒の含浸前に現場で、水溶性遷移金属錯体に変換されてよい。所望の場合には、さらにこの組合せ物は担体との固定化前に、前記されているように、予備形成によって活性化されてよい。しかし好ましい実施態様によれば、遷移金属化合物または遷移金属錯体から触媒を製造する場合も、触媒含浸前の予備形成の付加的な工程は不用にされてよい。水溶性リン含有配位子と遷移金属化合物もしくは遷移金属錯体とのモル量比は、一般に約1 : 1 ~ 150 : 1、好ましくは1.1 : 1 ~ 100 : 1、殊に2 : 1 ~ 75 : 1の範囲内である。

#### 【0069】

担体を含浸および／または膨潤するための溶剤としては、水溶性遷移金属錯体の製造の際に既に記載された溶剤および溶剤混合物が使用されてよい。二相系が使用される場合、含浸は有利に強力な混和下に行われる。含浸の場合の条件は、遷移金属の水溶性錯体から触媒を製造する場合の既に記載された条件に相応する

。所望の場合には、各工程および触媒の貯蔵は不活性ガス下に行われてよい。

#### 【0070】

本発明による触媒は、乾燥した、すなわち膨潤されず、負荷されていない担体の質量に関して、有利に担体100g当たり0.5～5.0g、好ましくは0.7～2.5gの範囲内の含水量を有する。

#### 【0071】

本発明による触媒は、一般に高い反応性を有し、かつ多数の反応に対して有効に使用されることができる。有利なことには、触媒は触媒の存在下に行われる触媒反応に引続き、簡単な常用の方法、例えば沈殿およびデカントによるか、または濾過、例えばナノ濾過によって、反応混合物から分離されることができる。

#### 【0072】

本発明による触媒の使用に適当な反応器は、当業者に、固定触媒作用される液-相-反応および気-液-相-反応のため公知であるような常用の反応器である。好ましくは、移動される触媒を有する反応器、例えば気泡塔、攪拌釜、攪拌釜カスケード、流動床反応器、懸濁床反応器、管型反応器、等が使用される。この場合、前記された簡単な方法により触媒の分離が行われてよい。しかし、本発明による触媒は、固定床反応器中での使用にも適当である。

#### 【0073】

触媒反応のための溶剤としては、好ましくは本質的に水に不溶性の溶剤および溶剤混合物が使用される。その際、水溶性は、一般に最高で100ppm(20℃)、好ましくは最高で50ppmである。溶剤には、例えば脂肪族炭化水素および炭化水素混合物、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、石油エーテル、芳香族炭化水素、例えばベンゾール、トルオール、キシロール、エステル、例えば酢酸ブチル、等が挙げられる。溶剤としては、好ましくは本質的に水に不溶性のエダクトおよび／またはその都度の触媒反応生成物、例えばオレフィン、アルデヒド等が使用される。

#### 【0074】

有利なことに、本発明による触媒は一般に、水溶性遷移金属触媒の著しくわずかな損失を示すに過ぎない。この損失は、前記の本質的に水に不溶性の溶剤およ

び溶剤混合物を使用する場合、一般に最大で1 p p mであり、かつ有利には検出限界未満である。その際、事情によっては、本発明による触媒製造の際に水溶性リン含有配位子の過剰量が使用される場合に有利である。

【0075】

一般に、本発明による触媒は、反応混合物からの分離後、十分な触媒活性を有し、その結果、触媒は場合によっては前記された有機溶剤または溶剤混合物を用いて洗浄された後、新たに触媒反応のために使用されることができる。この場合、例えば前述されたような予備形成による、活性化は、一般には不必要である。

【0076】

触媒再生は、一般には簡単な方法でできる。このため、例えば触媒は水を用いて洗浄されてよく、担体は沈殿およびデカントまたは濾過によって単離されてよく、かつ遷移金属錯体および／または配位子を含有する洗浄溶液は別々に後処理されてよい。担体は、一般に直ちに新しい触媒により負荷されてよく、かつ予備形成なしで新たに使用されてよい。

【0077】

本発明による触媒は、例えば炭素-炭素二重結合および三重結合から、アルデヒドおよびケトンからアルコールへ、シクロアルカンからアルカンへ、および殊にニトリルおよびニトロ化合物からアミンへの還元および殊に水素添加に適當である。

【0078】

さらに本発明による触媒は、炭素-炭素二重結合への付加反応を触媒作用するために適當である。これには二重結合に合成ガスを付加することによるオレフィンのヒドロホルミル化が挙げられる。さらにこれには、オレフィンから、同様に合成ガスの存在下でのケトンへのヒドロカルボニル化、例えばエテンからジエチルケトンへのヒドロカルボニル化が挙げられる。さらにこれにはオレフィンにアシルハロゲン化物を付加することによるアルケンのヒドロアシル化、例えばフェニルエチルケトンを製造するためのエテンへの塩化ベンゾイルの付加が挙げられる。さらにこれには、オレフィンに青酸を付加することによるヒドロシアン化、オレフィンにカルボン酸を付加することによるヒドロエステル化、オレフィン



にアンモニア、第1アミンおよび第2アミンを付加することによるヒドロアミン化、ならびにオレフィンにカルボン酸アミドを付加することによるヒドロアミド化が挙げられる。さらに本発明による触媒は、オレフィンの位置異性化および二重結合異性化に適當である。

#### 【0079】

第1の好ましい実施態様によれば、本発明による触媒が使用される方法はヒドロホルミル化である。したがって本発明のもう1つの対象は、少なくとも1つのエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、少なくとも1個のヒドロホルミル化触媒の存在下に、一酸化炭素および水素と反応させることによってヒドロホルミル化する方法であり、この場合、ヒドロホルミル化触媒として前記された本発明による触媒の1つを使用することによって特徴付けられる。

#### 【0080】

この場合、水溶性錯体の遷移金属は、有利にコバルト、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、オスミウムまたはイリジウムであり、殊にコバルト、ルテニウム、ロジウムおよび白金である。

#### 【0081】

水溶性のリン含有配位子としては、有利に $P(C_6H_4-m-SO_3Na)_3$ 、 $P(C_6H_5)(C_6H_4-m-SO_3Na)_2$ または $P(C_6H_5)_2(C_6H_4-m-SO_3Na)$ およびこれらの混合物が使用される。

#### 【0082】

一般に、ヒドロホルミル化条件下に、その都度使用される触媒または触媒前駆物質から、一般式： $H_xM_y(CO)_zL_q$ 、(式中、Mは第VIII副族の金属を表わし、Lは水溶性リン含有配位子を表わし、およびq、x、y、zは金属の原子価および種類ならびに配位子Lの結合価に依存して整数を表わす)で示される、触媒活性種が形成される。有利にzおよびqは、互いに無関係に少なくとも1の数値、例えば1、2または3である。zとqとの合計は、好ましくは2～5の数値である。この場合、錯体は所望の場合には付加的にさらに少なくとも1個の前記された他の配位子を有してよい。

#### 【0083】

好ましい実施態様によれば、触媒活性種の形成（予備形成）は現場で、ヒドロホルミル化反応に使用される反応器中で行われる。しかし所望の場合には、予備形成された触媒は前記のように、別々に製造され、かつ常法により単離されてよい。

#### 【0084】

本発明による触媒の製造に適当なロジウム化合物またはロジウム錯体は、例えばロジウム（ⅠⅠ）一塩およびロジウム（ⅠⅠⅠ）一塩、例えば塩化ロジウム（ⅠⅠⅠ）、硝酸ロジウム（ⅠⅠⅠ）、硫酸ロジウム（ⅠⅠⅠ）、硫酸ロジウム一カルウム、ロジウム（ⅠⅠ）一カルボキシレートもしくはロジウム（ⅠⅠⅠ）一カルボキシレート、酢酸ロジウム（ⅠⅠ）および酢酸ロジウム（ⅠⅠⅠ）、酸化ロジウム（ⅠⅠⅠ）、ロジウム（ⅠⅠⅠ）一酸の塩、トリスアンモニウムヘキサクロロロジウム酸（ⅠⅠⅠ）等である。さらに、ロジウム錯体、例えばロジウムビスカルボニルアセチルアセトネート、アセチルアセトナートビスエチレンロジウム（Ⅰ）等が適当である。有利には、ロジウムビスカルボニルアセチルアセトネートまたは酢酸ロジウムが使用される。

#### 【0085】

同様にルテニウム塩または化合物は適当である。適当なルテニウム塩は、例えば塩化ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、酸化ルテニウム（ⅠⅤ）、酸化ルテニウム（ⅤⅠ）、または酸化ルテニウム（ⅤⅠⅠⅠ）、ルテニウム酸素酸のアルカリ金属塩、例えば $K_2RuO_4$ または $KRuO_4$ または一般式： $RuX^1X^2L^1L^2(L^3)_n$ 、（式中、 $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ および $n$ は前記の意味を表わし、および $X^1$ 、 $X^2$ は $X$ （前記参照）に示された意味を表わす）で示される錯化合物、例えば $RuHCl(CO)(PPh_3)_3$ 、である。また、ルテニウムの金属カルボニル、例えばトリスルテニウムドデカカルボニルまたはヘキサルテニウムオクタデカカルボニル、または $CO$ が部分的に、式： $PR_3$ の配位子によって代替されている混合形、例えば $Ru(CO)_3(PPh_3)_2$ も、本発明による方法中で使用されることができる。

#### 【0086】

適当なコバルト化合物は、例えば塩化コバルト（ⅠⅠ）、硫酸コバルト（ⅠⅠ

)、炭酸コバルト(II)、硝酸コバルト(II)、それらのアミン錯体または水和物錯体、コバルトカルボキシレート、例えば酢酸コバルト、コバルトエチルヘキサノエート、コバルトナフタノエート、ならびにコバルトカプロラクタメート錯体である。この場合も、コバルトのカルボニル錯体、例えばジコバルトオクタカルボニル、テトラコバルトドデカカルボニルおよびヘキサコバルトヘキサデカカルボニルが使用されてよい。

#### 【0087】

溶剤としては、有利にヒドロホルミル化に使用されるオレフィン、その都度のオレフィンをヒドロホルミル化する際に生じるアルデヒド、それらの高沸点後続反応生成物、例えばアルドール縮合の生成物、芳香族炭化水素、例えばベンゾール、トルオールおよびキシロール、またはこれらの混合物が使用される。

#### 【0088】

本発明によるヒドロホルミル化法のための基質としては、原理的に、1個または複数のエチレン性不飽和二重結合を有する全ての化合物が該当する。この化合物には、例えばオレフィン、例えば $\alpha$ -オレフィン、分子内直鎖状オレフィンおよび分子内分枝鎖状オレフィンが挙げられる。適当な $\alpha$ -オレフィンは、例えばエチレン、プロペン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン等である。

#### 【0089】

適当な直鎖状の分子内オレフィンは、有利に $C_4 \sim C_{20}$ -オレフィン、例えば2-ブテン、2-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、4-オクテン等である。

#### 【0090】

適当な分枝鎖状の内部オレフィンは、有利に $C_4 \sim C_{20}$ -オレフィン、例えば2-メチル-2-ブテン、2-メチル-2-ペンテン、3-メチル-2-ペンテン、分枝鎖状の内部ヘプテン混合物、分枝鎖状の分子内オクテン混合物、分枝鎖状の分子内ノネン混合物、分枝鎖状の分子内デセン混合物、分枝鎖状の分子内ウンデセン混合物、分枝鎖状の分子内ドデセン混合物、等である。

# 【0091】

適当なヒドロホルミル化すべきオレフィンは、さらにC<sub>5</sub>～C<sub>8</sub>-シクロアルケン、例えばシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンおよびそれらの誘導体、例えばアルキル置換基1～5個を有するそれらのC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルキル誘導体である。適当なヒドロホルミル化すべきオレフィンは、さらにビニル芳香族化合物、例えばスチロール、 $\alpha$ -メチルスチロール、4-イソブチルスチロール等である。適当なヒドロホルミル化すべきオレフィンは、さらに $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和モノカルボン酸および/または $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和ジカルボン酸、それらのエステル、半エステルおよびアミド、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、3-ペンテン酸メチルエステル、4-ペンテン酸メチルエステル、油酸メチルエステル、アクリル酸メチルエステル、メタクリル酸メチルエステル、不飽和ニトリル、例えば3-ペンテンニトリル、4-ペンテンニトリル、アクリルニトリル、ビニルエーテル、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテル等、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルケノール、C<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルケンジオールおよびC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>-アルカジエノール、例えば2，7-オクタジエノール-1である。適当な基質は、さらに孤立二重結合、または共役二重結合を有するジエンまたはポリエンである。前記化合物には、例えば1，3-ブタジエン、1，4-ペンタジエン、1，5-ヘキサジエン、1，6-ヘプタジエン、1，7-オクタジエン、ビニルシクロヘキセン、ジシクロペンタジエン、1，5，9-シクロオクタトリエン、ならびにブタジエンホモポリマーおよびブタジエンコポリマーが挙げられる。

# 【0092】

したがって、本発明による触媒は、有利に前記の炭素原子7個以上を有する高級オレフィンおよびそれらの混合物のヒドロホルミル化に適当であり、それというのも、これら化合物によって、従来通常のヒドロホルミル化触媒の分離の際に生じる問題が、一般に回避されるからである。すなわち、均一触媒と異なって、触媒の損傷をもたらしうる、熱分離が回避されることができる。また高級オレフィンの可溶性の不足から、水性の触媒含有相中に生じる二相系の欠点も、本発明

による触媒によって一般に有利に回避される。すなわち、本発明による触媒は一般に、常用の二相系よりも良好な、担体の親水性側鎖に固定された水溶性遷移金属錯体と、オレフィンとの接触を可能にする。この場合、有機反応溶液への固定化された遷移金属錯体の損失は極めてわずかであり、一般には最大で1 ppmである。したがって本発明による触媒は、活性基がアンカー基を介して担体と結合しており、かつヒドロホルミル化条件下に“ブリード”する傾向がある固定化されたヒドロホルミル化触媒と比較しても、有利に使用されることができる。

【0093】

ヒドロホルミル化反応は、連続的、半連続的または断続的に行われてよい。

【0094】

連続反応に適切な反応器は、当業者に公知であり、かつ例えば Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、第1巻、第3版、1951、743頁以降に記載されている。

【0095】

適当な耐圧反応器は、同様に当業者に公知であり、かつ例えば Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie、第1巻、第3版、1951、769頁以降に記載されている。一般に、本発明による方法には、所望の場合には攪拌装置および内部ライニングを装備していてもよいオートクレーブが使用される。

【0096】

本発明による方法の場合に使用される、一酸化炭素と水素とからなる合成ガスの組成は、広い範囲内で変動してよい。一酸化炭素と水素とのモル比は、一般に約5:95~70:30、好ましくは約40:60~60:40である。殊に好ましくは、一酸化炭素と水素とのモル比は、約1:1の範囲内で使用される。

【0097】

一般にヒドロホルミル化反応の場合の温度は、約20~180℃、好ましくは約50~150℃の範囲内である。反応は、一般に選択される反応温度での反応ガスの部分圧で実施される。一般に圧力は、約1~700バール、好ましくは1~300バール、殊に1~100バール、および特に1~30バールの範囲内である。一般に本発明による触媒は、比較的低い圧力、例えば1~100バールの

範囲内での反応を可能にする。

【0098】

オレフィンと遷移金属錯体とのモル量比は、一般に約100:1~50000:1、好ましくは1000:1~10000:1の範囲内である。

【0099】

本発明によるヒドロホルミル化触媒は、常用の、当業者に公知の方法、例えば沈殿およびデカントまたは濾過、例えばナノ濾過によって、ヒドロホルミル化反応の搬出物から分離されることができ、かつ一般には新たにヒドロホルミル化のために使用されてよい。

【0100】

有利なことに本発明による触媒は高い活性を示し、その結果、一般に相応するアルデヒドが、良好な収量で得られる。その上、 $\alpha$ -オレフィンならびに内位の線状オレフィンのヒドロホルミル化の場合、触媒は良好なn/イソ-選択性を示す。すなわち、反応生成物のn-アルデヒド含分は、一般に少なくとも65質量%、好ましくは少なくとも70質量%である。

【0101】

もう1つの好ましい実施態様によれば、本発明による触媒が使用される方法は、還元である。

【0102】

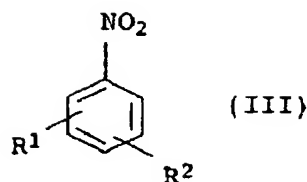
したがって、本発明のもう1つの対象は、非芳香族C=C-二重結合および-三重結合を有する化合物、アルデヒド、ケトン、ニトリルおよびニトロ化合物を、少なくとも1つの水素化触媒の存在下に水素と反応させることによって還元する方法であり、この場合、水素化触媒として前記された本発明による触媒が使用されることによって特徴づけられる。

【0103】

有利には還元を使用される化合物はニトロ芳香族化合物である。適当なニトロ芳香族化合物は、一般式I I I:

【0104】

【化1】



【0105】

〔式中、 $R^1$ および $R^2$ は互いに無関係にアルキル、シクロアルキル、アリール、ヘタリール、アリールアルキル、アルコキシ、シクロアルコキシ、アリールオキシ、アシル、ニトロ、シアノ、カルボキシル、アルコキシカルボニルまたは $NE^1E^2$ を表わし、ここで、 $E^1$ および $E^2$ は同一かまたは異なっていてよく、かつアルキル、シクロアルキルまたはアリールを表わす〕で示される化合物である。

【0106】

アルキルは式III中では好ましくは $C_1 \sim C_8$ -アルキル、殊に $C_1 \sim C_4$ -アルキルを表わす。適当なアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アリールアルキル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基、アリールアルキルオキシ基およびアリールオキシ基は、先に式Iの置換基の場合に挙げられた基である。

【0107】

式IIIの適当な化合物は、例えばニトロベンゾール、2-クロルニトロベンゾール、3-クロルニトロベンゾール、4-クロルニトロベンゾール、2-アルコキシニトロベンゾール、3-アルコキシニトロベンゾールおよび4-アルコキシニトロベンゾール、例えば2-メトキシニトロベンゾール、2-エトキシニトロベンゾール、3-メトキシニトロベンゾール、3-エトキシニトロベンゾール、4-メトキシニトロベンゾール、4-エトキシニトロベンゾール、3-ニトロベンゾニトリル、2-ニトロベンジルアルコール、3-ニトロベンジルアルコール、4-ニトロベンジルアルコール、1-ニトロナフタリン、2-ニトロナフタリン、2-ニトロフェノール、3-ニトロフェノール、4-ニトロフェノール、3-ニトロトルオール等である。還元すべきニトロ化合物は、所望の場合には2

個またはそれ以上のニトロ基を含有していてもよく、ニトロ基は次にアミノ基に還元される。

【0108】

水溶性遷移金属錯体としては、好ましくは $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{TPPTS})_2$ が使用され、この場合、TPPTSはトリフェニルホスフィントリスルホネート三ナトリウム塩を表わす。

【0109】

本発明による触媒の水溶性遷移金属錯体と基質とのモル量比は、一般に約1:100~1:1000000、好ましくは1:1000~1:100000の範囲内である。反応温度は、一般に約10~150℃、好ましくは20~130℃、殊に50~110℃の範囲内である。水素圧は一般に約1~300バール、好ましくは2~150バール、殊に10~100バールの範囲内である。

【0110】

本発明による触媒は、反応の終了後、簡単な、前記の方法で反応媒体から、例えば沈殿およびデカントもしくは濾過によって分離されてよい。一般には、触媒は本質的な活性の損失なしに、新たに接触還元中使用されることができる。還元のため液体ニトロ芳香族化合物が使用される場合、一般には溶剤の添加が不用にされてよい。しかし、付加的に有機溶剤、例えばベンゾール、トルオール、キシロール、シクロヘキサン、デカリン等、またはこれらの混合物を使用することも可能である。

【0111】

本発明を次の例につき、限定されることなく詳説する。

【0112】

例

触媒の担体として、ラップ・ポリマー(Rapp Polymere)社、チュービンゲン、のテンタゲル(TentaGel)登録商標) S OH (製品番号S 30900、粒度90 $\mu\text{m}$ 、膨潤能3.5~4.5ml H<sub>2</sub>O/g)を使用する。この粒子は、グラフトされたポリエチレングリコール側鎖(酸化エチレン単位約68)を有する架橋されたポリスチロール核からなる。



### 【0113】

#### 例1

配位子としてトリフェニルホスフィントリスルホネート三ナトリウム塩 (TPPTS) を基礎とする触媒の、予備形成を用いた製造

オートクレーブ中に、緩衝溶液 ( $\text{H}_2\text{O}$  40 g、氷酢酸 190 mg、酢酸ナトリウム三水合物 3.81 g) 4 ml およびトルオール 7 ml を入れる。次に TPPTS 0.43 g (0.75 ミリモル) および  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  0.008 g (0.03 ミリモル) を入れ、オートクレーブを密閉し、かつ3回の排気および引き続きガス処理によって、オートクレーブに合成ガス混合物  $\text{CO}/\text{H}_2$  (1:1) を入れ、この場合、3バールの周囲温度での開始圧が調節される。引続き、120℃に45分間加熱し、この場合、圧力は約6バールに上昇する。引続き、反応器内容物を、周囲温度および3バールの合成ガス圧でさらに10時間攪拌する。オートクレーブを放圧し、空にした後に得られる、淡い黄色の水相と無色の有機相とからなる二相混合物を、アルゴン保護ガス下に、脱ガスしたテンタゲル(登録商標)  $\text{SOH}$  1 g を有するシュレンク管中に移し、電磁攪拌機を用いて1時間強力で攪拌する。引続き、保護ガス下に上澄み有機相をピペットで取り出し、かつ残留する黄色のゲルを、トルオール各 10 ml を用いて3回洗浄し、この場合、洗浄溶液を同様にその都度ピペットで取り出した。次に、50℃および2ミリバールの圧力で5時間乾燥させた。

### 【0114】

黄色の触媒 1.41 g が得られ、この触媒を使用するまでアルゴン保護ガス下に保つ。

### 【0115】

ロジウム含量: 0.15 g/100 g

$\text{H}_2\text{O}$ -含量: 1.1 g/100 g

#### 例2

TPPTS を基礎とする触媒の、予備形成を用いない製造

シュレンク管中で、保護ガス下に TPPTS 1.54 g (2.71 ミリモル) および  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{acac}$  0.018 g (0.042 ミリモル) に、例

1中に記載した緩衝溶液1mlおよび $H_2O$  4mlを添加する。電磁攪拌機を用いた強力な攪拌下に、濃い黄色の、軽く濁った溶液が形成され、この溶液に、トルオール10mlを添加し、引続き70℃で15分間攪拌する。得られた二相系を、冷却後再度アルゴン保護ガス下に、脱ガスしたテンタゲル(登録商標) S OH 1.0gを有するシュレンク管中に入れ、および1時間強力に攪拌する。攪拌終了後、得られた黄色のゲルを沈殿し、かつ上澄み溶液をピペットで取り出すことにより除去する。ゲルをトルオール各10mlを用いて3回洗浄し、この場合、洗浄溶液を同様にピペットで取り出す。引続き、溶剤を25℃および2ミリバールで除去し、その後固体の濃い黄色の生成物が生じ、この生成物を粉碎後、さらに周囲温度および2ミリバールで1.5時間乾燥させる。前記した触媒製造および使用に至るまでの貯蔵の工程を、アルゴン保護ガス下に行う。

【0116】

ロジウム含量: 0.11g/100g

$H_2O$ -含量: 4.4g/100g

リン含量: 2.7g/100g

例3

トリフェニルホスフィンモノスルホネートモノナトリウム塩(TPPMS)を基礎とする触媒の、予備形成を用いた製造

攪拌したオートクレーブ中に、例1中に記載した緩衝溶液1ml、 $H_2O$  3mlおよびトルオール10mlを入れ、引続き、TPPMS 0.285g(0.74ミリモル)および $Rh(CO)_2acac$  0.0098g(0.038ミリモル)を添加する。オートクレーブを密閉後、3回排気し、および合成ガス $CO/H_2$ (1:1)を用いて洗浄する。周囲温度での合成ガス圧は、3バールである。引続き、120℃で45分間予備形成し、この場合、圧力は約6バールに上昇する。3バールの合成ガス圧下に室温で10時間攪拌後、得られた明るい黄色の懸濁液を、保護ガス下に、脱ガスしたテンタゲル((TentaGel)登録商標) S OH 1gを有するシュレンク管中に移す。電磁攪拌機を用いて1時間強力に攪拌し、この場合、ゲル状の相が形成される。攪拌終了後、沈殿させることができ、上澄み溶液をピペットで取り出す。残留するゲルを、トルオール各8ml

を用いて3回洗浄する。引続き、溶剤を2ミリバールおよび20℃で除去し、かつ触媒を周囲温度および2ミリバールでさらに1.5時間乾燥させる。触媒製造の全行程およびその貯蔵は、保護ガス雰囲気下に行われる。

【0117】

ロジウム含量: 0.26g/100g

H<sub>2</sub>O-含量: 1.3g/100g

リン含量: 1.3g/100g

例4

TPPMSを基礎とする触媒の、予備形成を用いない製造

シュレンク管中で、アルゴン保護ガス下にTPPMS 0.450g (1.2ミリモル) およびRh(CO)<sub>2</sub>acac 0.0145g (0.056ミリモル) に、例1中に記載した緩衝溶液1.5mlおよびH<sub>2</sub>O 6mlを添加し、かつ攪拌し、この場合、明黄色の懸濁液が形成され、この溶液にトルオール15mlを添加する。80℃で1時間の攪拌後、冷却した後、脱ガスしたテンタゲル((TentaGel)登録商標) SOH 1.5gを有するシュレンク管中に移す。混合物の攪拌後、相分離が生じ、そこで得られた黄色のゲルを沈殿することができ、かつ澄んだ上澄み溶液をピペットで取り出す。得られたゲル状の相をトルオール各10mlを用いて3回洗浄し、かつ溶剤をその都度ピペットで取り出す。引続き、溶剤を周囲温度および2ミリバールの圧力で除去し、かつ生じた残滓を粉碎後、さらに周囲温度および2ミリバールで1.5時間乾燥させる。前記した触媒製造および貯蔵の全工程を、アルゴン保護ガス下に行う。

【0118】

ロジウム含量: 0.25g/100g

H<sub>2</sub>O-含量: 1.1g/100g

リン含量: 1.4g/100g

例5

配位子としてRh(CO)Cl(TPPTS)<sub>2</sub>を基礎とする触媒の製造

Rh(CO)Cl(TPPTS)<sub>2</sub> 30mg (23マイクロモル) を、水2.5ml中に溶解し、かつアルゴン保護ガス下に、脱ガスしたテンタゲル(登録

商標)S O H 1 gを有するシュレンク管中に入れる。生じる材料を強力に攪拌し、引続き、周囲温度および2ミリバールの圧力で乾燥させる。

【0119】

例6～13

1-ドデセンの非連続的ヒドロホルミル化

10ml用攪拌オートクレーブ中に、アルゴン下、室温で、第1表による量の1-ドデセン、触媒およびトルオールを装入し、かつ反応温度(第1表、参照)に加熱する。この場合、触媒として例1および2から得られる未使用の予備形成された触媒および未使用の予備形成されていない触媒、ならびに予備形成され返送された触媒および予備形成されていない返送された触媒を使用する。その都度使用される触媒に関する記載は、同様に第1表から引用される。反応温度に達した後、合成ガスCO/H<sub>2</sub>(1:1)を用いて60バールの圧力を調節し、かつ圧調節器により合成ガスを再度加圧することによって、4時間の反応時間で一定に保つ。反応終了後、オートクレーブを冷却し、放圧し、かつ空にする。場合により返送に使用される触媒を、保護ガス下に取り扱う。反応混合物の分析を、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。結果を第2表中にまとめた。

【0120】

GC-分析: 内部標準を有するキャピラリーGC 30m UV-1-カラム

触媒返送:

オートクレーブ内容物を、保護ガス下に10ml用ねじふた付き用器中に移す。触媒の沈殿後、上澄み溶液をピペットで取り出し、かつ触媒に無水トルオール約8mlを3回添加し、攪拌し、沈殿させ、引続き、上澄み溶液を除去する。3回目の洗浄溶液をGC分析する場合、1-ドデセンおよび生成アルデヒドはそれ以上検出されなかった。そこで触媒を、トルオール約1.5mlと一緒に攪拌オートクレーブ中に移し、ヒドロホルミル化のため、前記条件下で使用する。

【0121】

【表1】

【0122】  
【表2】

第1表  
配位子としてTPPTSを用いたヒドロホルミル化

例 番号	T [°C]	トルオール [mg]	1-ドデセ ン [mg]	例番号からの 触媒a) [mg]	予備形成	ロジウム [ミリモル]	リン [ミリモル]	1-ドデセン :Rhのモル 比	P:Rhのモル 比	H <sub>2</sub> O-含量 触媒c)[質量%]
6	120	1066	785	1 / 74	+	0,0018689	0,03097	2494	16,6	1,3
7	110	1060	730	1 / 61	+	0,0015413	0,02548	2814	16,6	1,3
8	110	982	753	1 / 58	+	0,0014655	0,02419	3053	16,6	1,3
9	110	1076	758	1 / 70	+	0,0017687	0,02935	2546	16,6	7,0
10	110	1240	815	2 / 82	-	0,0019922	0,03710	2430	18,6	5,7
11	110	1120	746	13 / b)	-	-	-	-	-	-
12	120	1040	739	2 / 69	-	0,0016764	0,0835	2619	49,8	6,5
13	120	1130	850	15 / b)	-	-	-	-	-	-

- a) 担持処理された触媒の秤量された量  
b) 返送された触媒の場合に新たな量測定は行わなかった。  
c) (触媒中に含有される水の質量)/(触媒の全質量)

【0123】

例14～16

配位子としてTPPMSを基礎とする触媒を用いたヒドロホルミル化

10ml用攪拌オートクレーブ中に、アルゴン下、室温で、第3表による量の1-ドデセン、触媒およびトルオールを装入し、かつ反応温度（第3表、参照）

第2表  
配位子としてTPPTSを用いたヒドロホルミル化

例 番号	トルオール	含有[GC-面積%] <sup>d)</sup>					n-成分 <sup>e)</sup> [%]	収率 <sup>f)</sup> [%]	空時収量 <sup>g)</sup> [モル モル <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
		1-ドデセン	2-ドデセン	分子内 ドデセン	2-メチルド デカナール	n-トリデ カナール	その他		
6	54,33	3,31	2,07	0,95	9,95	26,65	2,75	80	500
7	57,25	6,18	1,54	0,70	8,83	23,00	2,50	74	524
8	56,00	9,51	2,06	0,92	7,90	20,87	2,74	65	499
9	57,19	10,79	1,12	0,55	7,64	19,95	2,75	72	410
10	61,18	8,21	0,75	0,40	7,24	19,75	2,48	70	422
11	61,98	12,83	0,62	0,34	5,25	16,50	2,48	57	-
12	57,61	9,86	0,88	0,53	6,63	21,61	2,80	77	436
13	57,02	13,86	0,89	0,48	6,39	18,54	2,82	58	-

d) 全ての記載された生成物は、相応する純粋物質の基準ガスクロマトグラムを用いて、もしくはGC-MSを用いて割り当てた

e) 全アルデヒド量に対するn-トリデカナールの成分

f) 使用した1-ドデセンに対する全アルデヒド量

g) 空時収量を、触媒のロジウム量(モル)および反応時間(時間)当たりの全アルデヒド量(モル)として定量化した。

に加熱する。触媒として例3および4から得られる未使用の予備形成された触媒および未使用の予備形成されていない触媒、ならびに予備形成され返送された触媒および予備形成されていない返送された触媒を使用する。その都度使用される触媒に関する記載は、同様に第3表から引用される。反応温度に達した後、合成ガスCO/H<sub>2</sub>（1：1）を用いて第3表中に記載されるように反応圧を調節し、かつ圧調節器により合成ガスを再度加圧することによって、4時間の反応時間で一定に保つ。反応時間に引続き、オートクレーブを冷却し、放圧し、かつ空にする。触媒返送およびガスクロマトグラフィーを用いた反応混合物の分析を、例6～13中に記載したように行った。

【0124】

【表3】

【0125】  
【表4】

第3表  
配位子としてTPPMSを用いたヒドロホルミル化

例 番号	T [°C]	トル [mg]	1-ドデ [mg]	例番号からの 触媒 <sup>a)</sup> [mg]	予備形成	ロジウム [ミリモル]	リン [ミリモル]	1-ドデ ン:Rhのモ ル比	P:Rhのモ ル比	H <sub>2</sub> O-含量 触媒 <sup>c)</sup> [質量%]
14	120	1203	730	3 /	+	0,0010204	測定なし <sup>d)</sup>	4250	25	6,4
15	120	1280	780	4 /	-	0,00086598	0,09087	5353	104,9	測定なし
16	120	1530	780	4 /	-	0,0010933	0,09113	4249	83	測定なし

- a) 担持処理された触媒の秤量された量  
b) 返送された触媒の場合に新たな量測定は行わなかった。  
c) (触媒中に含有される水の質量)/(触媒の全質量)  
d) 例 14 中ではリン含量を分析測定せず、使用した量に対するモル比を計算した。



第4表  
配位子としてTPPMSを用いたヒドロホルミル化

例 番号	トルオール	含分[GC-面積%]e)					n-含分f) [%]	収率g) [%]	空時収量h) [モル モル <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
		1-ドデセン	2-ドデセン	分子内 ドデセン	2-メチルド デカナール	n-トリデ カナール	その他		
14	53,93	5,28	8,33	2,99	6,81	13,00	2,31	45	477
15	60,40	5,01	11,24	4,47	4,33	10,82	0,67	40	539
16	64,58	4,49	4,01	1,69	6,73	16,17	0,54	68	722

e) 全ての記載された生成物は、相応する純粋物質の標準ガスクロマトグラムを用いて、もしくはGC-MSを用いて割り当てた

f) 全アルデヒド量に対するn-トリデカナールの含分

g) 使用した1-ドデセンに対する全アルデヒド量

h) 空時収量を、触媒のロジウム量(モル)および反応時間(時間)当たりの全アルデヒド量(モル)として定義した。

【0126】

例17

水溶性錯体としてRh(CO)Cl(TPPTS)<sub>2</sub>を有するニトロベンゾール  
の水素添加

10ml用攪拌オートクレーブ中に、ニトロベンゾール4.83g(39ミリ

モル) および例5から得られる触媒110mg (Rh (CO) Cl (TPPTS)<sub>2</sub> 3.3mg (2.4 μm) に相応する) を入れ、かつオートクレーブを、数回の排気および水素を用いたガス処理によって洗浄する。引続き、10バールの水素圧を調節し、かつオートクレーブを30分で120℃に加熱する。この場合、圧力は約20バールに上昇する。16時間の反応時間後、オートクレーブを冷却し、かつ放圧し、および触媒を、濾過によって反応溶液から分離した。生じた反応混合物をガスクロマトグラフィー法により試験した。

【0127】

GC-分析を前記したように行った。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年9月30日(2000.9.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体上に塗布されている水溶性遷移金属錯体少なくとも1つを含有する触媒において、担体が、親水性マトリックスと会合している疎水性ポリマー基材を含み、この場合、ポリマー基材に、液状親水性媒体の存在下に膨潤によって親水性マトリックスを形成する親水性側鎖が結合しており、かつ親水性マトリックスが遷移金属錯体を含有することを特徴とする、触媒。

【請求項2】 担体が、親水性側鎖がグラフトされている架橋された疎水性の核を有するグラフトコポリマーである、請求項1記載の触媒。

【請求項3】 担体が約10～500 $\mu\text{m}$ の範囲内の平均粒径を有するポリマー粒子の形で存在する、請求項1または2記載の触媒。

【請求項4】 遷移金属を、副族の金属、好ましくは周期律表の第V I I 副族、第V I I I 副族、第I 副族または第I I 副族の金属およびそれらの混合物の中で選択している、請求項1から3までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項5】 水溶性遷移金属錯体が、少なくとも1個の親水性官能基を有する水溶性リン含有配位子少なくとも1個を有する、請求項1から4までのいずれか1項記載の触媒。

【請求項6】 請求項1から5までのいずれか1項記載の触媒を製造する方法において、担体に、

a) 遷移金属の水溶性錯体、または

b) 錯体a)の形成に適当な、少なくとも1つの遷移金属化合物または遷移金属錯体、少なくとも1つの水溶性配位子および場合によっては少なくとも1つの他の配位子からなる組合せ物、

を含浸し、引続き乾燥することを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒の製造法。

【請求項 7】 少なくとも 1 個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、少なくとも 1 つのヒドロホルミル化触媒の存在下に、一酸化炭素および水素と反応させることによってヒドロホルミル化する方法において、ヒドロホルミル化触媒として請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒を使用することを特徴とする、ヒドロホルミル化法。

【請求項 8】 非芳香族炭素－炭素－二重結合および非芳香族炭素－炭素－三重結合を有する化合物、アルデヒド、ケトン、ニトリルおよびニトロ化合物を、少なくとも 1 つの水素化触媒の存在下に水素と反応させることによって還元する方法において、水素化触媒として請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒を使用することを特徴とする、還元法。

【請求項 9】 還元反応を実施するため、殊に水素添加、ヒドロホルミル化、ヒドロカルボニル化、ヒドロアシル化、ヒドロシアン化、ヒドロエステル化、ヒドロアミン化、ヒドロアミド化するためおよびオレフィンの位置異性化および二重結合異性化するための、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の触媒の使用。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

national Application No.

PCT/EP 99/06464

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J31/06 C07C45/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 12202 A (ASHTON MARK RICHARD ; BAYSTON DANIEL JOHN (GB); MOSES EDWIN (GB); B) 26 March 1998 (1998-03-26) claims 1-9, 12, 21 page 8, line 15 - page 9, line 25	1-8, 10, 11
X	US 4 258 206 A (PITTMAN JR CHARLES U ET AL) 24 March 1981 (1981-03-24) column 6, line 40 - line 41	1-8, 11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198823 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A97, AN 1988-160002 XP002124531 & SU 1 351 649 A (SYKTYVKARSK UNIV), 15 November 1987 (1987-11-15) abstract	1-3, 7
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 December 1999

Date of mailing of the international search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6010 Patentsaan 2  
NL - 2220 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tlx. 31 681 eport  
Fax: (+31-70) 340-8016

Authorized officer

Zuurdeeg, B

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/06464

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 23 26 489 A (BAYER ERNST PROF DR) 12 December 1974 (1974-12-12)	1-11
A	GB 2 083 829 A (SECR DEFENCE) 31 March 1982 (1982-03-31)	1-11
A	DE 20 22 710 A (BRITISH PETROLEUM COMPANY) 28 January 1971 (1971-01-28)	1-9, 11

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

page 2 of 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/EP 99/06464

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9812202 A	26-03-1998	EP 0938488 A	01-09-1999
US 4258206 A	24-03-1981	NONE	
SU 1351649 A	15-11-1987	NONE	
DE 2326489 A	12-12-1974	NONE	
GB 2083829 A	31-03-1982	NONE	
DE 2022710 A	28-01-1971	BE 750172 A	09-11-1970
		FR 2047475 A	12-03-1971
		GB 1318881 A	31-05-1973
		JP 49041168 B	07-11-1974
		NL 7006740 A	11-11-1970

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

---

フロントページの続き

(72)発明者 ミヒャエル レーパー  
ドイツ連邦共和国 ヴァッヘンハイム ペ  
ガウアー シュトラーセ 10

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 BA21B BA22A  
BA27A BA27B BC01A BC02B  
BC18A BC29A BC61A BC65A  
BC69A BC71B BE22B BE25A  
BE26B CB02 CB59 DA05  
EA02Y EB18X FA01 FA02  
FB14 FB23  
4H006 AA02 AC45 BA24 BA48 BA81  
BA82  
4H039 CA62 CF10